

PCT/JP00/03041

07.07.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

EKU

JP00/3041

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年12月15日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第355550号

出願人
Applicant(s):

イビデン株式会社

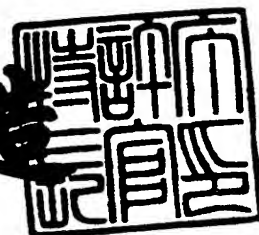
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a)OR(b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-306264

【書類名】 特許願

【整理番号】 H11YAFP012

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/46

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社内

【氏名】 伊藤 康隆

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社内

【氏名】 平松 靖二

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代表者】 岩田 義文

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第251842号

【出願日】 平成11年 9月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705255

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボン含有窒化アルミニウム焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか、検出限界以下であるカーボンを含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 2】 X線回折チャート上ではピークを検出できないか、検出限界以下であるカーボンは、非晶質カーボンまたは窒化アルミニウム結晶相に固溶したカーボンのいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 3】 前記カーボンの含有量が 2 0 0 ~ 5 0 0 0 p p mであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 4】 前記マトリックス中に、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および希土類酸化物のいずれか少なくとも 1 種からなる焼結助剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 5】 J I S Z 8 7 2 1 に規定される明度が N 4 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバまたはサセプタなどの構成用材料として、主に半導体産業において用いられる窒化アルミニウム焼結体に関し、特に電極パターン等の隠蔽性と高温での体積抵抗率、サーモピュアによる温度測定精度に優れる、カーボンを含有する窒化アルミニウム焼結体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

エッチング装置や、化学的気相成長装置等を含む半導体製造、検査装置等においては、従来、ステンレス鋼やアルミニウム合金などの金属製基材を用いたヒータや、ウエハプロバ等が用いられてきた。

しかしながら、金属製のヒータでは温度制御特性が悪く、また厚みも厚くなるため重く嵩張るという問題があり、腐食性ガスに対する耐蝕性も悪いという問題を抱えていた。

【0003】

これに対し、特開平 1 1 - 4 0 3 3 0 号公報では、金属製のものに代えて、窒化アルミニウムなどのセラミックを使用したヒータが開示されている。

ところが、このヒータを構成する基材の窒化アルミニウム自体は、一般に白色または灰白色であることから、ヒータやサセプタとしては好ましくない。むしろ、黒色の方が輻射熱量が大きいいため、この種の用途には適しており、また電極パターンの隠蔽性が高いため、ウエハプロバや静電チャックには特に好適であった。さらに、ヒータの表面温度の測定は、サーモピュア（表面温度計）で行われるが、白色や灰白色の場合、輻射量が一定にならず、正確な温度測定が不可能であった。

【0004】

このような求めに応じて開発された特開平 9 - 4 8 6 6 8 号公報等に記載の従来の発明の中には、セラミック基材中に X 線回折チャート上の $44 \sim 45^\circ$ の位置にピークが検出されるような結晶質のカーボンを添加したものが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような結晶質のカーボン（グラファイト）を添加した従来のセラミック基材は、高温時での体積抵抗率、例えば、 500°C の高温領域における体積抵抗率が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満に低下するという問題点があった（図 1 参照）。

【0006】

本発明の目的は、上述した従来技術が抱えている問題点を解決することにある、

特に 5 0 0 ℃ 程度の高温時における体積抵抗率として、少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を確保することができ、さらに、隠蔽性、大輻射熱量、および、サーモビュアによる測定精度を保証することができる窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバ、サセプタとして有用な窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の要請に応えられるものとして開発された窒化アルミニウム焼結体に関し、特に窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上において、 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、特に $44 \sim 45^\circ$ の位置にピークが検出できないか、検出限界以下である非晶質カーボンを含むカーボン含有窒化アルミニウム焼結体である。

【 0 0 0 8 】

なお、本発明においては、上記カーボンの含有量としては、200～5000 ppm であることが好ましく、焼結体の色は、JIS Z 8721 に規定される明度で N4 以下であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

さて、本発明者らの研究によれば、X線回折チャート上において、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、特に $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ の位置でピークが検出されるようなカーボンを含む窒化アルミニウム焼結体は、高温（500℃）における体積抵抗率が、 $0.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ にまで低下するため、加熱時に発熱体パターン間や電極パターン間で短絡が発生してしまうことがわかった。

【 0 0 1 0 】

この理由は、窒化アルミニウム焼結体は、高温で体積抵抗率が低下することに加え、結晶質カーボンは、金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ、高温での電気伝導性が大きいため、この2つの特性が相乗的に作用し合って前記のような短絡を招くものと考えられている。

【0011】

このことについて本発明者らはさらに研究をつづけた結果、カーボンの高温での電気伝導性を低下させるには、X線回折チャート上においてピークが検出されない程度に結晶性を低下させたカーボン、または、結晶相に固溶させたカーボン、すなわち、X線回折チャート上において、ピークが検出されないようなカーボンにすればよいことを知見した。

【0012】

ここで、X線回折チャート上でピークが検出できないという意味は、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、特に $44 \sim 45^\circ$ でカーボンのピークが検出できないという意味である。なお、上記のように規定したのは、カーボンには種々の結晶系が存在し、特開平 9-48668 号公報に開示されているように、単に回折角度 $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ に出現するピークのみならず、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ にピークが出現するカーボンの結晶も考慮しなければならないからである（図 2、図 3 参照）。

【0013】

なお、X線回折のチャートには、ピークのみならずハローの出現も好ましくない。非結晶質体は通常 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ 付近にハローと呼ばれるゆるやかな起伏を持つが、このようなハローが出現するということは、窒化アルミニウム結晶相に非晶質カーボンが侵入していることを意味する。そのため窒化アルミニウムの結晶性を低下させることになり、また、焼結性を阻害して、明度が高くなってしまい、さらには高温での強度低下をも招いてしまう。

【0014】

X線回折チャート上でピークが検出できないようなカーボンとする具体的な方法としては、(1) カーボンを窒化アルミニウム結晶相に固溶させて、カーボンの結晶に起因するX線回折のピークが出ないようにする方法、(2) 非晶質カーボンを用いる方法、などが考えられる。

【0015】

これらの中では、(2) の非晶質カーボンを用いる方法が好ましい。この理由は、窒化アルミニウム中にカーボンが固溶すると結晶に欠陥が生じて高温での強度低

下を招くからである。

なお、特開平 9 - 4 8 6 6 8 号公報では、1 8 5 0℃にて加熱すると結晶質カーボンが窒化アルミニウム中に固溶して X 線回折のピークが消失する現象が記載されているが、特開平 9 - 4 8 6 6 8 号公報に記載の発明では、あくまで X 線回折のピークが 4 4 ~ 4 5° に存在するものを発明として認識しているものであり、また、高温時の体積抵抗率については記載も示唆もされていない。

【0 0 1 6】

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、カーボンを含み、X 線回折チャートの回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ においてピークが出現せず、かつ、2 5 ~ 5 0 0℃における体積抵抗率が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となる新たな物性を有する焼結体であるため、特開平 9 - 4 8 6 6 8 号公報の記載を理由に本発明の新規性、進歩性がなんら阻却されるものでない。

【0 0 1 7】

本発明において、X 線回折チャート上ではそのピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンの含有量は、2 0 0 ~ 5 0 0 0 p p m とすることが望ましい。2 0 0 p p m 未満では、黒色とは言えず、明度が N 4 を超えるものとなり、一方、添加量が 5 0 0 0 p p m を超えると、窒化アルミニウムの焼結性が低下するからである。特に、2 0 0 ~ 2 0 0 0 p p m が最適である。

【0 0 1 8】

本発明において、マトリックスを構成する窒化アルミニウム焼結体中には、焼結助剤を含有することが望ましい。その焼結助剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物を使用することができ、特に CaO 、 Y_2O_3 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O_3 が好適である。含有量としては、0. 1 ~ 1 0 重量% が望ましい。

【0 0 1 9】

そして、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、明度が J I S Z 8 7 2 1 の規定に基づく値で N 4 以下のものであることが望ましい。この程度の明度を有するものが輻射熱量、隠蔽性に優れるからである。

ここで、明度の N は、理想的な黒の明度を 0 とし、理想的な白の明度を 1 0 とし

、これらの黒の明度と白の明度との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を 10 分割し、N 0 ~ N 1 0 の記号で表示したものである。

そして、実際の測定は、N 0 ~ N 1 0 に対応する色票と比較して行う。この場合の小数点 1 位は 0 または 5 とする。

【0 0 2 0】

本発明の窒化アルミニウム焼結体中には、導電性の金属または導電性セラミックからなる静電チャック用の静電電極が埋設されていてもよい。

図 4 (a) は、静電チャックを模式的に示す縦断面図であり、(b) は、(a) に示した静電チャックの A - A 線断面図である。

この静電チャック 2 0 では、窒化アルミニウム基板 3 の内部にチャック正負電極層 2 2、2 3 が埋設され、その電極上にセラミック誘電体膜 4 0 が形成されている。また、窒化アルミニウム基板 3 の内部には、抵抗発熱体 1 1 が設けられ、シリコンウエハ 9 を加熱することができるようになっている。なお、窒化アルミニウム基板 3 には、必要に応じて、R F 電極が埋設されていてもよい。

【0 0 2 1】

また、(b) に示したように、静電チャック 2 0 は、通常、平面視円形状に形成されており、窒化アルミニウム基板 2 1 の内部に図 4 に示した半円弧状部 2 2 a と櫛歯部 2 2 b とからなるチャック正極静電層 2 2 と、同じく半円弧状部 2 3 a と櫛歯部 2 3 b とからなるチャック負極静電層 2 3 とが、互いに櫛歯部 2 2 b、2 3 b を交差するように対向して配置されている。

【0 0 2 2】

この静電チャックを使用する場合には、チャック正極静電層 2 2 とチャック負極静電層 2 3 とにそれぞれ直流電源の + 側と - 側を接続し、直流電圧を印加する。これにより、この静電チャック上に載置された半導体ウエハが静電的に吸着されることになる。

【0 0 2 3】

図 5 および図 6 は、他の静電チャックにおける静電電極を模式的に示した水平断面図であり、図 5 に示す静電チャック 7 0 では、窒化アルミニウム基板 7 1 の内部に半円形状のチャック正極静電層 7 2 とチャック負極静電層 7 3 が形成されて

おり、図 6 に示す静電チャック 8 0 では、窒化アルミニウム基板 8 1 の内部に円を 4 分割した形状のチャック正極静電層 8 2 a、8 2 b とチャック負極静電層 8 3 a、8 3 b が形成されている。また、2 枚の正極静電層 8 2 a、8 2 b および 2 枚のチャック負極静電層 8 3 a、8 3 b は、それぞれ交差するように形成されている。

なお、円形等の電極が分割された形態の電極を形成する場合、その分割数は特に限定されず、5 分割以上であってもよく、その形状も扇形に限定されない。

【0 0 2 4】

次に、本発明にかかる上記窒化アルミニウム焼結体の製造方法の一例を説明する。

(1) 初めに、非晶質カーボンを製造する。例えば、C、H、O だけからなる炭化水素、好ましくは糖類（ショ糖やセルロース）を、空气中、3 0 0 ～ 5 0 0 ℃ で焼成することにより、純粋な非晶質カーボンを製造する。

(2) 次に、上記カーボンとマトリックス成分となる窒化アルミニウム粉末とを混合する。混合する粉末の好ましい大きさは、平均粒径で、0. 1 ～ 5 μ m 程度の小さいものがよい。これは、微細なほど焼結性が向上するからである。なお、カーボンの添加量は焼成時に消失する分を考慮して添加する。

また、上記混合物にはさらに前述の酸化イットリウム（イットリア： $Y_2 O_3$ ）の如き焼結助剤を添加してもよい。

【0 0 2 5】

上記の(1)、(2)の処理に代え、窒化アルミニウム粉末、バインダー、糖類および溶媒を混合してグリーンシートを作製した後積層し、このグリーンシートの積層体を 3 0 0 ～ 5 0 0 ℃ で仮焼成することにより、糖類を非晶質カーボンとしてもよい。また、この場合に、糖類と非晶質カーボンの両方を添加してもよい。なお、溶媒としては、 α -テルピネオールや、グリコールなどを用いることができる。

【0 0 2 6】

(3) 次に、得られた粉末混合物を成型型に入れて成型体としたもの、または、上記グリーンシートの積層体（いずれも仮焼成したもの）を、アルゴン窒素などの

不活性雰囲気下に $1700 \sim 1900^{\circ}\text{C}$ 、 $80 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ の条件で加熱、加圧して焼結する。

【0027】

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、粉末混合物を成形型に入れる際に、発熱体となる金属板や金属線等を粉末混合物中に埋設したり、積層するグリーンシートのうちの1枚のグリーンシート上に発熱体となる導体ペースト層を形成することにより、窒化アルミニウム焼結体を基板とするセラミックヒータを製造することができる。

また、焼結体を製造した後、その表面（底面）に導体ペースト層を形成し、焼成することによって、底面に発熱体を形成することもできる。

【0028】

さらに、このセラミックヒータの製造時には、発熱体の他、静電チャック等の電極の形状となるように、上記成形体の内部に金属板等を埋設したり、グリーンシート上に導体ペースト層を形成することにより、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバ、サセプタなどを製造することができる。

【0029】

各種の電極や発熱体を作製するための導体ペーストとしては特に限定されないが、導電性を確保するための金属粒子または導電性セラミックが含有されているほか、樹脂、溶剤、増粘剤などを含むものが好ましい。

【0030】

上記金属粒子としては、例えば、貴金属（金、銀、白金、パラジウム）、鉛、タングステン、モリブデン、ニッケルなどが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの金属は、比較的酸化しにくく、発熱するに十分な抵抗値を有するからである。

上記導電性セラミックとしては、例えば、タングステン、モリブデンの炭化物などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

これら金属粒子または導電性セラミック粒子の粒径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満と微細すぎると、酸化されやすく、一方、 $100 \mu\text{m}$ を

超えると、焼結しにくくなり、抵抗値が大きくなるからである。

【0032】

上記金属粒子の形状は、球状であっても、リン片状であってもよい。これらの金属粒子を用いる場合、上記球状物と上記リン片状物との混合物であってもよい。

上記金属粒子がリン片状物、または、球状物とリン片状物との混合物の場合は、金属粒子間の金属酸化物を保持しやすくなり、発熱体と窒化物セラミック等との密着性を確実にし、かつ、抵抗値を大きくすることができるため有利である。

【0033】

導体ペーストに使用される樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。また、溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。増粘剤としては、セルロースなどが挙げられる。

【0034】

発熱体用の導体ペーストを焼結体の表面に形成する際には、導体ペースト中に金属粒子のほかに金属酸化物を添加し、金属粒子および金属酸化物を焼結させたものとするのが望ましい。このように、金属酸化物を金属粒子とともに焼結させることにより、窒化アルミニウム焼結体と金属粒子とを密着させることができる。

【0035】

金属酸化物を混合することにより、窒化アルミニウム焼結体と密着性が改善される理由は明確ではないが、金属粒子表面や窒化アルミニウム焼結体の表面は、わずかに酸化されて酸化膜が形成されており、この酸化膜同士が金属酸化物を介して焼結して一体化し、金属粒子と窒化物セラミックとが密着するのではないかと考えられる。

【0036】

上記金属酸化物としては、例えば、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素 (B_2O_3)、アルミナ、イットリアおよびチタニアからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0037】

これらの酸化物は、発熱体の抵抗値を大きくすることなく、金属粒子と窒化物セ

ラミックとの密着性を改善することができるからである。

【0038】

上記酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素 (B_2O_3)、アルミナ、イットリア、チタニアの割合は、金属酸化物の全量を100重量部とした場合、重量比で、酸化鉛が1～10、シリカが1～30、酸化ホウ素が5～50、酸化亜鉛が20～70、アルミナが1～10、イットリアが1～50、チタニアが1～50であって、その合計が100重量部を超えない範囲で調整されていることが望ましい。

これらの範囲で、これらの酸化物の量を調整することにより、特に窒化アルミニウム焼結体との密着性を改善することができる。

【0039】

上記金属酸化物の金属粒子に対する添加量は、0.1重量%以上10重量%未満が好ましい。また、このような構成の導体ペーストを使用して発熱体を形成した際の面積抵抗率は、1～45 mΩ/□が好ましい。

【0040】

面積抵抗率が45 mΩ/□を超えると、印加電圧量に対して発熱量は大きくなりすぎて、表面に発熱体を設けた窒化アルミニウム基板では、その発熱量を制御しにくいからである。なお、金属酸化物の添加量が10重量%以上であると、面積抵抗率が50 mΩ/□を超えてしまい、発熱量が大きくなりすぎて温度制御が難しくなり、温度分布の均一性が低下する。

【0041】

発熱体が窒化アルミニウム基板の表面に形成される場合には、発熱体の表面部分に、金属被覆層が形成されていることが望ましい。内部の金属焼結体が酸化されて抵抗値が変化するのを防止するためである。形成する金属被覆層の厚さは、0.1～10 μmが好ましい。

【0042】

金属被覆層を形成する際に使用される金属は、非酸化性の金属であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これ

らのなかでは、ニッケルが好ましい。

なお、発熱体を窒化アルミニウム基板の内部に形成する場合には、発熱体表面が酸化されることがないため、被覆は不要である。

【0043】

【実施例】

(実施例1) $AlN + Y_2O_3$ + 非晶質カーボン

(1) ショ糖を酸化性気流中(空气中)で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μm) 100重量部、酸化イットリウム(Y_2O_3 : イットリア、平均粒径0.4 μm) 4重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.09重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150 kg/cm^2 の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。

焼結体中のカーボン量の測定は、焼結体を粉碎し、これを800℃で加熱して発生するCOガスを捕集することにより行った。この方法による測定の結果、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるカーボン量は800 ppmであった。また、明度は $N = 3.5$ であった。

【0044】

(実施例2) AlN + 非晶質カーボン

(1) ショ糖を空气中で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μm) 100重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.09重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150 kg/cm^2 の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は805 ppmで、明度は $N = 3.5$ であった。

【0045】

(実施例3) カーボンの固溶

窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μm) 100重量部、酸

化イットリウム (Y_2O_3 : イットリア、平均粒径 $0.4 \mu m$) 4 重量部、グラファイト (東洋炭素社製、GR-1200) 0.09 重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、 $1890^\circ C$ 、圧力 $150 kg/cm^2$ の条件で 3 時間ホットプレスし、さらにこの焼結体を常圧の窒素雰囲気中、 $1850^\circ C$ で 3 時間加熱してグラファイトを窒化アルミニウム相に固溶させた。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は $810 ppm$ で、明度は $N=4.0$ であった。なお、上記ホットプレス中においては、カーボンの固溶現象は発生しないと考えられる。

【0046】

(比較例 1) $AlN + Y_2O_3$

窒化アルミニウム粉末 (トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu m$) 100 重量部、酸化イットリウム (Y_2O_3 : 平均粒径 $0.4 \mu m$) 4 重量部を混合し、これを成型型に入れて窒素雰囲気中において $1890^\circ C$ 、圧力 $150 kg/cm^2$ の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は $100 ppm$ 以下で、明度は $N=7.0$ であった。

【0047】

(比較例 2) $AlN +$ 結晶質カーボン

この比較例は、特開平 9-48668 号公報の記載に従い、バインダーとしてフェノール樹脂粉末を使用した。なお、この従来技術において、上記フェノール樹脂、アクリル系バインダーを分解して得られるカーボンは結晶性のものであると考えられる。

まず、窒化アルミニウム粉末 (トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu m$) 100 重量部、フェノール樹脂粉末 5 重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、 $1890^\circ C$ 、圧力 $150 kg/cm^2$ の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は $810 ppm$ で、明度は $N=4.0$ であった。

【0048】

図 1 は、実施例 1～3 および比較例 1、2 において、室温～ $500^\circ C$ までの体積

抵抗率の推移を示したものである。

この図 1 に示すように、比較例 2 として示す結晶質カーボンのみが入っている焼結体の例では、体積抵抗率が約 1 / 10 に低下した。

【0049】

上記測定において、体積抵抗率と熱伝導率とは次のように測定した。

(1) 体積抵抗率：焼結体を切削加工することにより、直径 10 mm、厚さ 3 mm の形状に切出し、三端子（主電極、対電極、ガード電極）を形成し、直流電圧を加え、1 分間充電した後のデジタルエレクトロメーターに流れる電流（I）を読んで、試料の抵抗（R）を求め、抵抗（R）と試料の寸法から体積抵抗率（ρ）を下記の計算式（1）で計算した。

【0050】

【数 1】

$$\rho = \frac{\varepsilon}{t} \times R = \frac{S}{t} \times \frac{V}{I} \quad \dots (1)$$

【0051】

上記計算式（1）において、t は試料の厚さである。また、S は、下記の計算式（2）および（3）により与えられる。

【0052】

【数 2】

$$D_o = 2 r_o = \frac{D_1 + D_2}{2} = 1.525 \text{ cm} \quad \dots (2)$$

【0053】

【数 3】

$$S = \frac{\pi D_o^2}{4} = 1.83 \text{ cm}^2 \quad \dots (3)$$

【0054】

なお、上記計算式(2)および(3)において、 r_1 は主電極の半径、 r_2 はガード電極の内径(半径)、 r_3 はガード電極の外径(半径)、 D_1 は主電極の直径、 D_2 はガード電極の内径(直径)、 D_3 はガード電極の外径(直径)であり、本実施例においては、 $2r_1 = D_1 = 1.45\text{ cm}$ 、 $2r_2 = D_2 = 1.60\text{ cm}$ 、 $2r_3 = D_3 = 2.00\text{ cm}$ である。

【0055】

また、図2、図3は、焼結体のX線回折チャートを示すものであり、本発明の実施例1(図2)と比較例2(図3)の焼結体のチャートを示す。これらの図に示すように、実施例1の例では、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の位置にカーボンのピークは検出できない。また、 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ でハローは出現していない。しかしながら、比較例2では、 $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ の位置にカーボンのピークが観察される。

【0056】

また、図9には、実施例1と実施例3の焼結体の強度測定結果を記載している。図9に示したように、カーボンを固溶させた窒化アルミニウム焼結体では、強度が低下している。なお、強度の測定は、インストロン万能試験機(4507型ロードセル500kgf)を用い、温度が $25 \sim 1000^\circ\text{C}$ の大気中、クロスヘッド速度 0.5 mm/分 、スパン距離 $L = 30\text{ mm}$ 、試験片の厚さ $= 3.06\text{ mm}$ 、試験片の幅 $= 4.03\text{ mm}$ で実施し、以下の計算式(4)を用いて3点曲げ強度 σ (kgf/mm^2)を算出した。

【0057】

【数4】

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad \dots (4)$$

【0058】

上記計算式(4)中、 P は、試験片が破壊したときの最大荷重(kgf)であり、 L は、下支点間の距離(30mm)であり、 t は、試験片の厚さ(mm)であり、 w は、試験片の幅(mm)である。

【0059】

また、実施例 1～3 および比較例 1、2 の焼結体について、ホットプレート上で 500℃まで加熱し、表面温度をサーモビュア（日本データム株式会社 IR162012-0012）と、JIS-C-1602（1980）K 型熱電対で測定し、両者の温度差を調べた。なお、熱電対で測定した温度とのずれ量が多いほど、サーモビュアの温度誤差が大きいと言える。

その測定の結果によると、実施例 1 では温度差 0.8℃、実施例 2 では温度差 0.9℃、実施例 3 では温度差 1.0℃、比較例 1 では温度差 8℃、比較例 2 では温度差 0.8℃であった。

【0060】

（実施例 4） 応用例、ウエハブローバ（図 7、図 8）

（1）窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製、平均粒径 1.1 μm）100 重量部、イットリア（平均粒径 0.4 μm）4 重量部、ショ糖 0.2 重量部および 1-ブタノールおよびエタノールからなるアルコール 53 重量%を混合した組成物を用い、ドクターブレード法を用いて成形することにより厚さ 0.47 mm のグリーンシート 30 を得た。

（2）このグリーンシート 30 を 80℃で 5 時間乾燥した後、パンチングを行い、発熱体と外部端子ピンと接続するためのスルーホール用貫通孔を設けた。

【0061】

（3）平均粒子径 1 μm のタングステンカーバイド粒子 100 重量部、アクリル系バインダ 3.0 重量部、α-テルピネオール溶媒 3.5 重量部、分散剤 0.3 重量部を混合して導電性ペースト A を調製した。また、平均粒子径 3 μm のタングステン粒子 100 重量部、アクリル系バインダ 1.9 重量部、α-テルピネオール溶媒 3.7 重量部、分散剤 0.2 重量部を混合して導電性ペースト B を調製した。

【0062】

（4）グリーンシート 30 の表面に、上記導電性ペースト A をスクリーン印刷法により印刷し、格子状のガード電極用印刷層 50 およびグランド電極用印刷層 60 を形成した。

また、外部端子接続用ピンと接続するための上記スルーホール用貫通孔に導電性

ペーストBを充填してスルーホール用充填層160、170を形成した。

そして、導電性ペーストが印刷されたグリーンシート30および印刷がされていないグリーンシート30'を50枚積層し、130℃、80kg/cm²の圧力で一体化した(図7(a))。

【0063】

(5) 一体化させた積層体を600℃で5時間脱脂し、その後、1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスし、厚さ3mmの窒化アルミニウム板状体を得た。この板状体を直径230mmの円状に切り出して窒化アルミニウム基板3とした(図7(b))。なお、スルーホール16、17の大きさは直径0.2mm、深さ0.2mmであった。また、ガード電極5、グランド電極6の厚さは10μm、ガード電極5の焼結体厚み方向での形成位置は発熱体から1mmのところ、一方、グランド電極6の焼結体厚み方向での形成位置は、チャック面1aから1.2mmであった。

【0064】

(6) 上記(4)で得た窒化アルミニウム基板3を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、ガラスビーズのブラスト処理によって、表面に熱電対取付け用凹部(図示せず)およびウエハ吸着用の溝7(幅0.5mm、深さ0.5mm)を形成した(図7(c))。

【0065】

(7) さらに、溝7を形成したチャック面1aに対向する裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体用のペースト層を形成した。この導電性ペーストは、プリント配線板のスルーホール形成に用いられている徳力化学研究所製のソルベストPS603Dを使用した。すなわち、この導電性ペーストは、銀/鉛ペーストであり、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素、アルミナからなる金属酸化物(それぞれの重量比率は、5/55/10/25/5)を銀の量に対して7.5重量%含むものである。

なお、この導電性ペースト中の銀としては、平均粒径4.5μmのリン片状のものを用いた。

【0066】

(8) 裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体 41 を形成した窒化アルミニウム基板 (ヒータ板) 3 を 780℃ で加熱焼成して、導電ペースト中の銀、鉛を焼結させるとともに窒化アルミニウム基板 3 に焼き付け、発熱体 41 を形成した (図 7 (d))。次いで、この窒化アルミニウム基板 3 を、硫酸ニッケル 30 g/l、ほう酸 30 g/l、塩化アンモニウム 30 g/l、ロッシェル塩 60 g/l を含む水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴中に浸漬して、上記導電性ペーストからなる発熱体 41 の表面に、さらに厚さ 1 μm、ホウ素の含有量が 1 重量% 以下であるニッケル層 410 を析出させて発熱体 41 を肥厚化させ、その後 120℃ で 3 時間の熱処理を行った。

こうして得られたニッケル層 410 を含む発熱体 41 は、厚さが 5 μm、幅 2.4 mm であり、面積抵抗率が 7.7 mΩ/□ であった。

(9) 溝 7 が形成されたチャック面 1a に、スパッタリング法にて Ti、Mo、Ni の各層を順次積層した。このスパッタリングは、装置として日本真空技術株式会社製の SV-4540 を用い、気圧: 0.6 Pa、温度: 100℃、電力: 200 W、処理時間: 30 秒~1 分の条件で行い、スパッタリングの時間は、スパッタリングする各金属によって調整した。

得られた膜は、蛍光 X 線分析計の画像から Ti は 0.3 μm、Mo は 2 μm、Ni は 1 μm であった。

【0067】

(10) 上記 (9) で得られた窒化アルミニウム基板 3 を、硫酸ニッケル 30 g/l、ほう酸 30 g/l、塩化アンモニウム 30 g/l、ロッシェル塩 60 g/l を含む水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴に浸漬して、チャック面 1a に形成されている溝 7 の表面に、ホウ素の含有量が 1 重量% 以下のニッケル層 (厚さ 7 μm) を析出させ、120℃ で 3 時間熱処理した。

さらに、上記窒化アルミニウム基板 3 表面 (チャック面側) にシアン化金カリウム 2 g/l、塩化アンモニウム 75 g/l、クエン酸ナトリウム 50 g/l、次亜リン酸ナトリウム 10 g/l からなる無電解金めっき液に 93℃ の条件で 1 分間浸漬して、窒化アルミニウム基板 3 のチャック面側のニッケルめっき層上に、さらに厚さ 1 μm の金めっき層を積層してチャックトップ導体層 2 を形成した (

図 8 (e))。

【0068】

(11) 次いで、溝 7 から裏面に抜ける空気吸引孔 8 をドリル加工して穿孔し、さらにスルーホール 16、17 を露出させるための袋孔 180 を設けた (図 8 (f))。この袋孔 180 に Ni - Au 合金 (Au 81.5 wt %、Ni 18.4 wt %、不純物 0.1 wt %) からなる金ろうを用い、970℃で加熱リフローさせてコパール製の外部端子ピン 19、190 を接続させた (図 8 (g))。また、上記発熱体 41 に半田合金 (錫 9 / 鉛 1) を介してコパール製の外部端子ピン 191 を形成した。

(12) 温度制御のために、複数の熱電対を凹部に埋め込み (図示せず)、ウエハプロローバ付きヒータとした。

【0069】

(13) この後、通常は、上記ウエハプロローバ付きヒータをステンレス鋼製の支持台上にセラミックファイバー (イビデン製、商品名、イビウール) からなる断熱材を介して固定し、その支持台上には冷却ガスの噴射ノズルを設けて該ウエハプロローバの温度調製を行うようにする。

なお、このウエハプロローバ付きヒータは、空気吸引孔 8 からの空気を吸引して、該ヒータ上に載置されるウエハを吸着支持する。

なお、このようにして製造したウエハプロローバ付きヒータは、明度が $N = 3.5$ を示し輻射熱量が多く、しかも、内部のガード電極 5 やグランド電極 6 の隠蔽性にも優れる。

【0070】

(実施例 5) 応用例、発熱体および静電チャック用静電電極を内部に有するセラミックヒータ (図 4)

(1) 窒化アルミニウム粉末 (トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu m$) 100 重量部、イットリア (平均粒径: $0.4 \mu m$) 4 重量部、実施例 1 で得られた非晶質カーボン 0.1-0.9 重量部、分散剤 0.5 重量部および 1-ブタノールとエタノールとからなるアルコール 53 重量部を混合したペーストを用い、ドクターブレード法による成形を行って、厚さ $0.47 mm$ のグリーンシートを得た。

【 0 0 7 1 】

(2) 次に、このグリーンシートを 8 0 ℃ で 5 時間乾燥させた後、パンチングにより直径 1 . 8 m m 、 3 . 0 m m 、 5 . 0 m m の半導体ウエハ支持ピンを挿入する貫通孔となる部分、外部端子と接続するためのスルーホールとなる部分を設けた。

【 0 0 7 2 】

(3) 平均粒子径 1 μ m のタングステンカーバイト粒子 1 0 0 重量部、アクリル系バインダ 3 . 0 重量部、 α -テルピネオール溶媒 3 . 5 重量部および分散剤 0 . 3 重量部を混合して導体ペースト A を調製した。

平均粒子径 3 μ m のタングステン粒子 1 0 0 重量部、アクリル系バインダ 1 . 9 重量部、 α -テルピネオール溶媒 3 . 7 重量部および分散剤 0 . 2 重量部を混合して導体ペースト B を調製した。

この導電性ペースト A をグリーンシートにスクリーン印刷で印刷し、導体ペースト層を形成した。印刷パターンは、同心円パターンとした。また、他のグリーンシートに図 4 に示した形状の静電電極パターンからなる導体ペースト層を形成した。

【 0 0 7 3 】

さらに、外部端子を接続するためのスルーホール用の貫通孔に導体ペースト B を充填した。

上記処理の終わったグリーンシートに、さらに、タングステンペーストを印刷しないグリーンシートを上側（加熱面）に 3 7 枚、下側に 1 3 枚、1 3 0 ℃、8 0 k g / c m² の圧力で積層した。

【 0 0 7 4 】

(4) 次に、得られた積層体を窒素ガス中、6 0 0 ℃ で 5 時間脱脂し、1 8 9 0 ℃、圧力 1 5 0 k g / c m² で 3 時間ホットプレスし、厚さ 3 m m の窒化アルミニウム板状体を得た。これを 2 3 0 m m の円板状に切り出し、内部に厚さ 6 μ m、幅 1 0 m m の発熱体および静電電極を有するセラミック製の板状体とした。この焼結体中の炭素量は、実施例 1 と同様の測定法で測定した結果、8 1 0 p p m であった。

【0075】

(5) 次に、(4) で得られた板状体を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、SiC等によるブラスト処理で表面に熱電対のための有底孔（直径：1.2mm、深さ：2.0mm）を設けた。

【0076】

(6) さらに、スルーホール用の貫通孔の一部をえぐり取って凹部とし、この凹部にNi-Auからなる金ろうを用い、700℃で加熱リフローしてコバール製の外部端子を接続させた。

なお、外部端子の接続は、タングステンの支持体が3点で支持する構造が望ましい。接続信頼性を確保することができるからである。

【0077】

(8) 次に、温度制御のための複数の熱電対を有底孔に埋め込み、静電チャック付きセラミックヒータの製造を完了した。

このようにして製造した静電チャック付きヒータは、明度が $N=3.5$ を示し輻射熱量が多く、しかも、内部の抵抗発熱体や静電電極の隠蔽性にも優れる。

【0078】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る窒化アルミニウム焼結体は、非晶質のカーボンを含有することから、高温での体積抵抗率が高く、かつ、明度の低い窒化アルミニウム焼結体を得られる。また、サーモピュアによる正確な温度測定が可能である。

従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、例えば、ホットプレート、静電チャック、ウエハプロバ、サセプタなどの基板として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例および比較例におけるセラミック基板成分と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図2】

実施例の焼結体のX線回折チャートである。

【図 3】

比較例の焼結体の X 線回折チャートである。

【図 4】

(a) は、静電チャックを模式的に示す縦断面図であり、(b) は、(a) に示した静電チャックの A-A 線断面図である。

【図 5】

静電チャックに埋設されている静電電極の別の一例を模式的に示す水平断面図である。

【図 6】

静電チャックに埋設されている静電電極の更に別の一例を模式的に示す水平断面図である。

【図 7】

窒化アルミニウム焼結体からなるウエハプローバの製造工程の説明図である。

【図 8】

窒化アルミニウム焼結体からなるウエハプローバの製造工程の説明図である。

【図 9】

実施例および比較例における曲げ強度の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 2 チャックトップ導体層
- 3 窒化アルミニウム基板
- 5 ガード電極
- 6 グランド電極
- 7 溝
- 8 空気吸引孔
- 16、17 スルーホール
- 19、190、191 外部端子ピン
- 20、70、80 静電チャック
- 21、71、81 窒化アルミニウム基板
- 22、72、82a、82b チャック正極静電層

特平 1 1 - 3 5 5 5 5 0

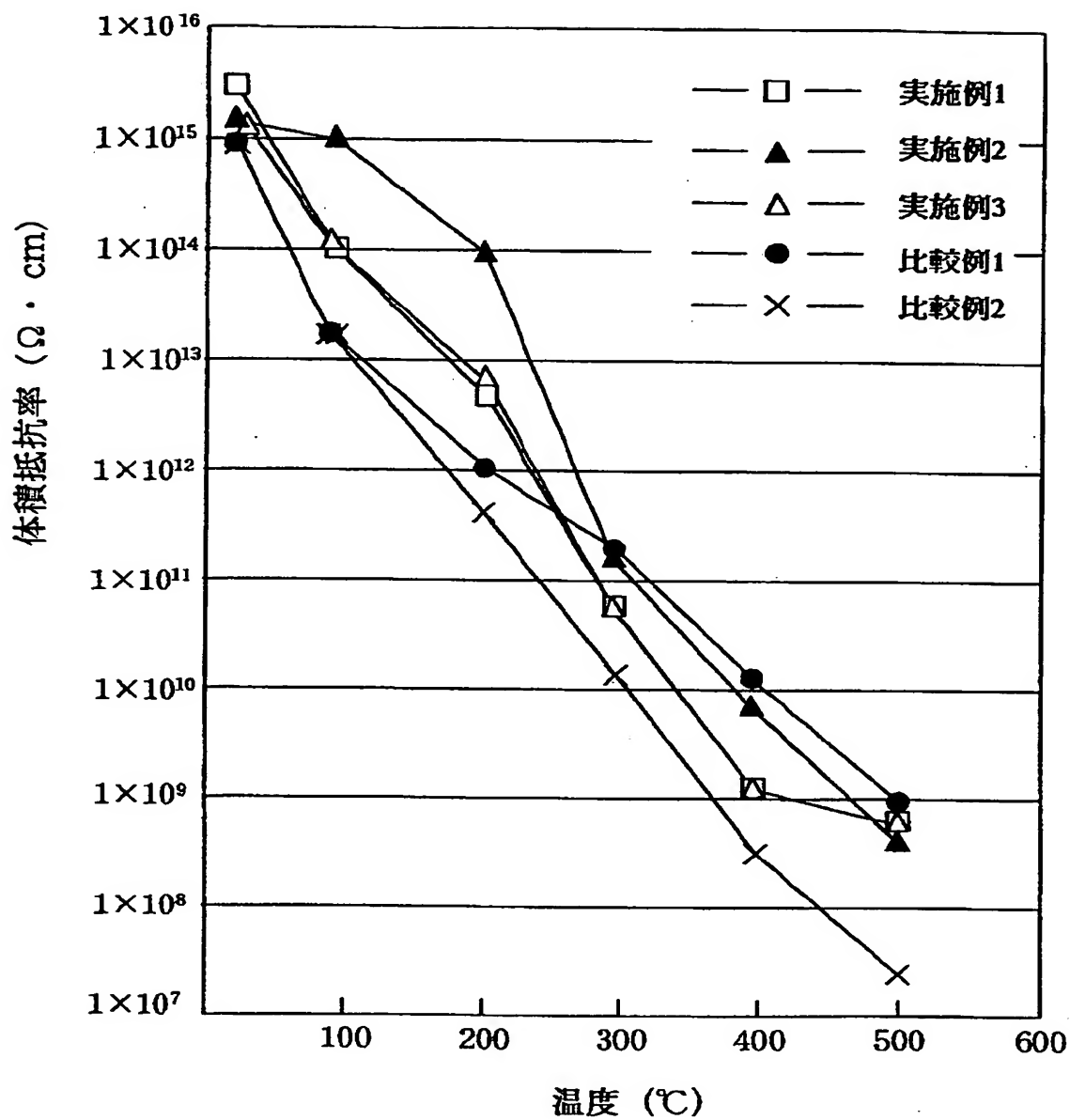
2 3、7 3、8 3 a、8 3 b チャック v 負静電層

4 1 発熱体

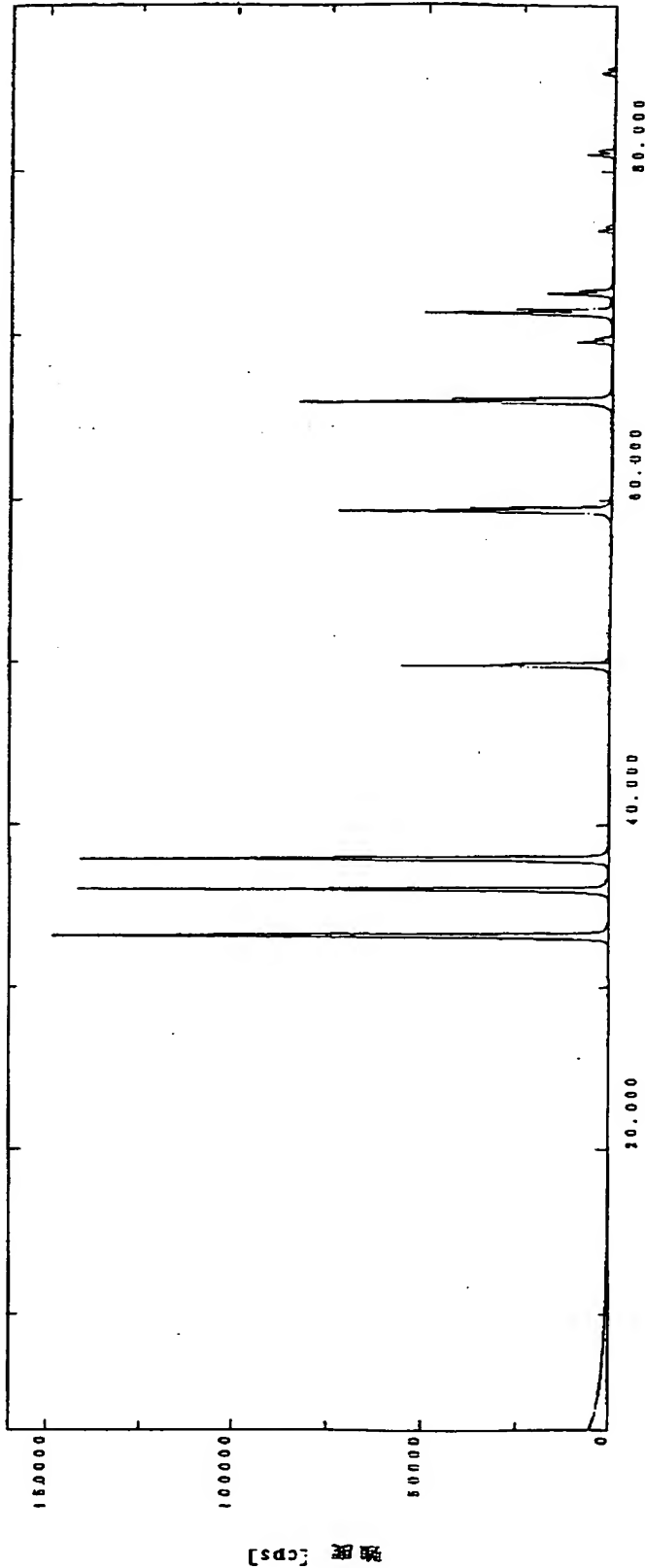
1 8 0 袋孔

【書類名】 図面

【図 1】



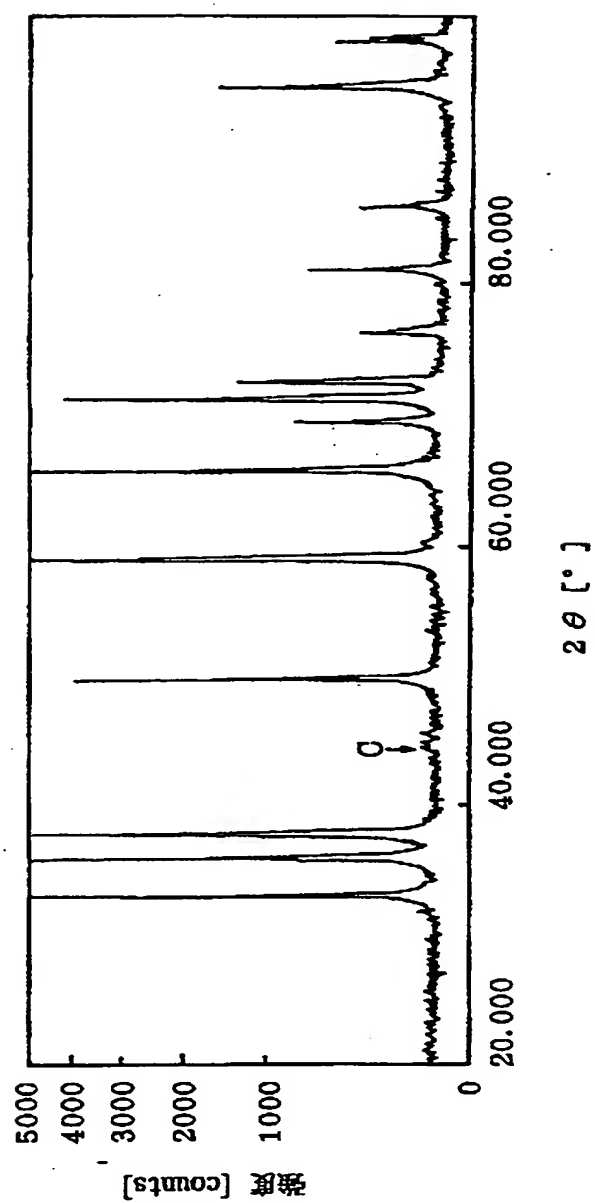
【図2】



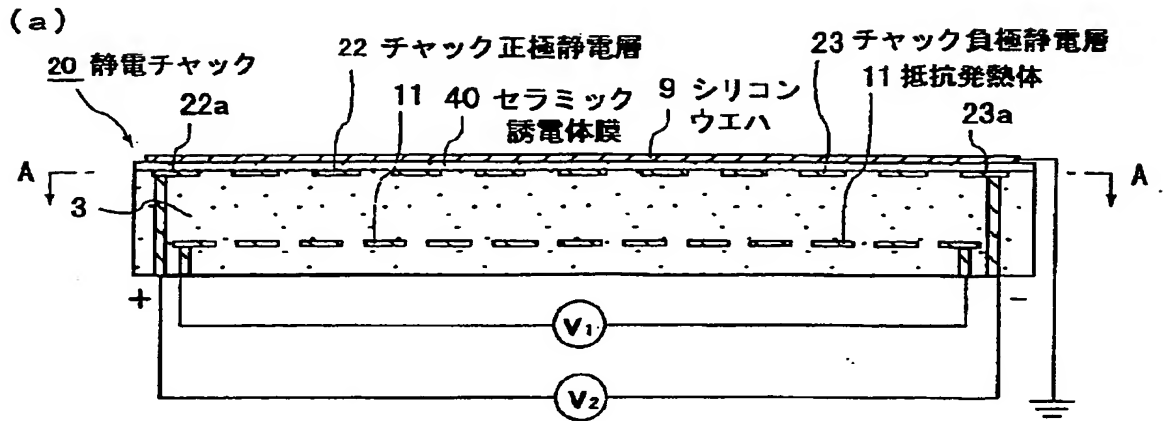
2θ [°]

サンプル名	外	X線	CU K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	カウンタ	シンチレーションカウンタ
ファイル	T990603.0339	コンティニュー	RINT2000広角ゴニオメータ		
コメント	広角測定	フラット	標準試料ホルダー		
測定日	03-Jun-99 15:59	フィルタ	使用しない		
測定者	RINT	インテグレーション		走査モード	連続
		スキャン速度	全自動モノクロメータ	スキャンステップ	2.000 °/min.
		散乱スリット	"1deg."	スキャンステップ	0.020 °
		散乱スリット	"1deg."	定速回転	2θ / θ
		受光スリット	"0.3mm"	測定範囲	3.000 ~ 90.000 °
				θステップ	0.000 °

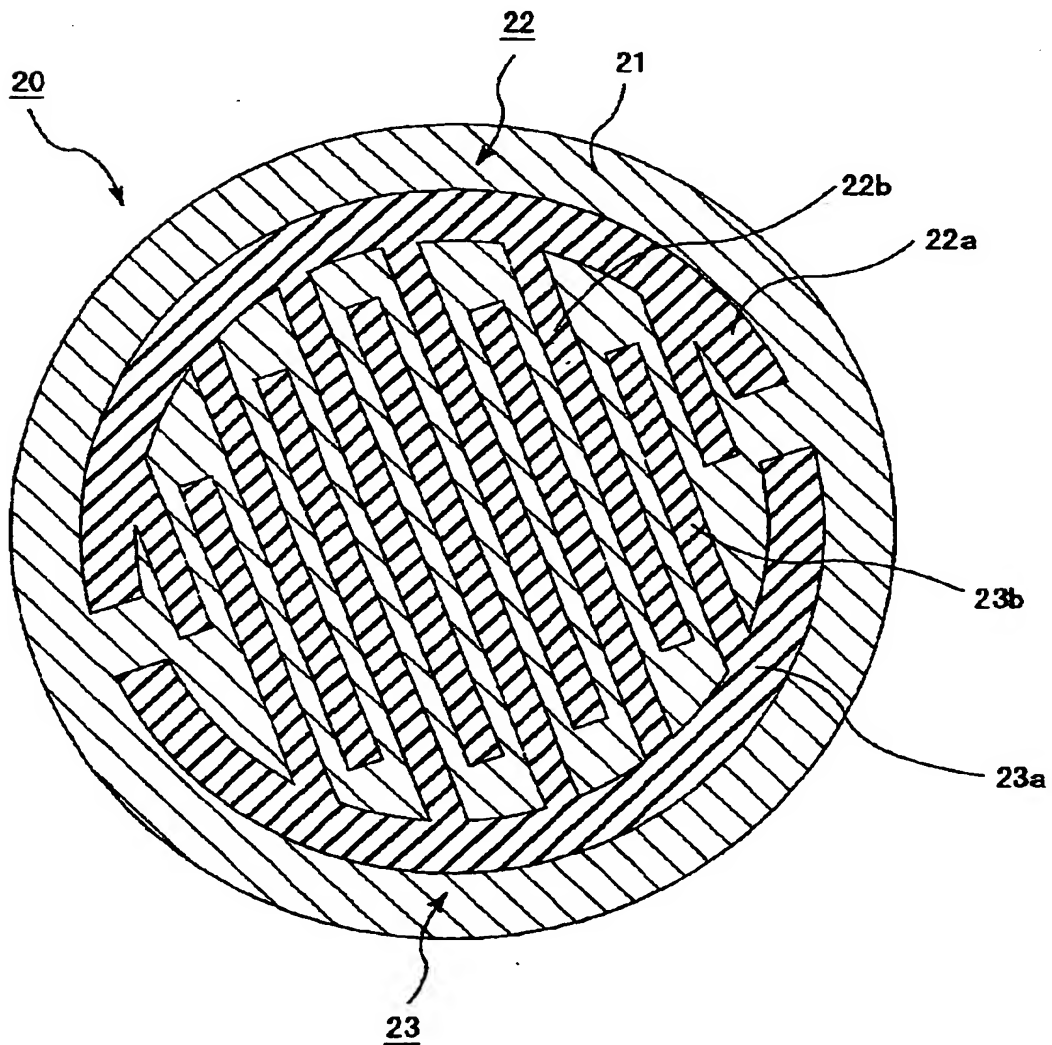
【図3】



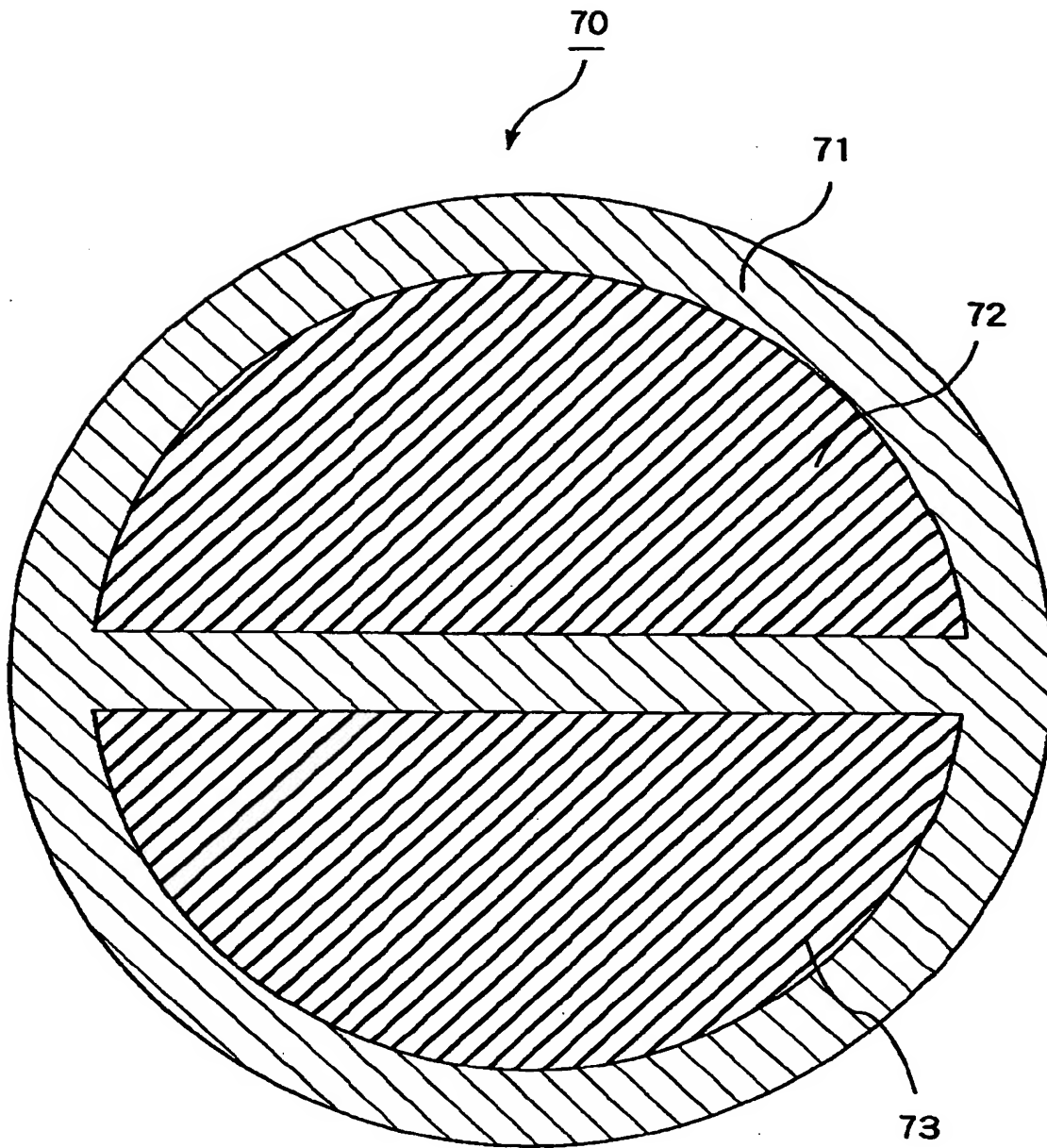
【図 4】



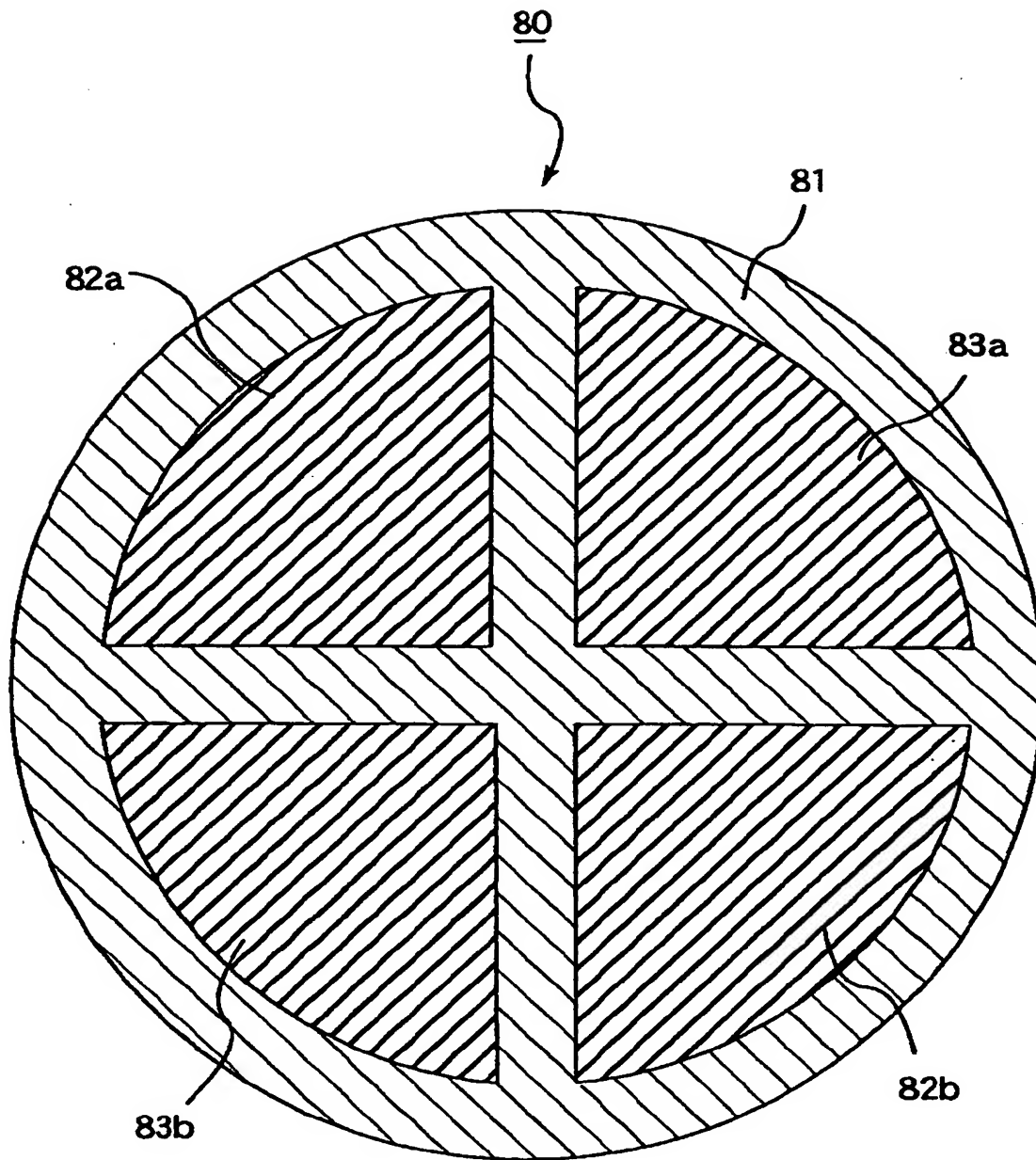
(b)



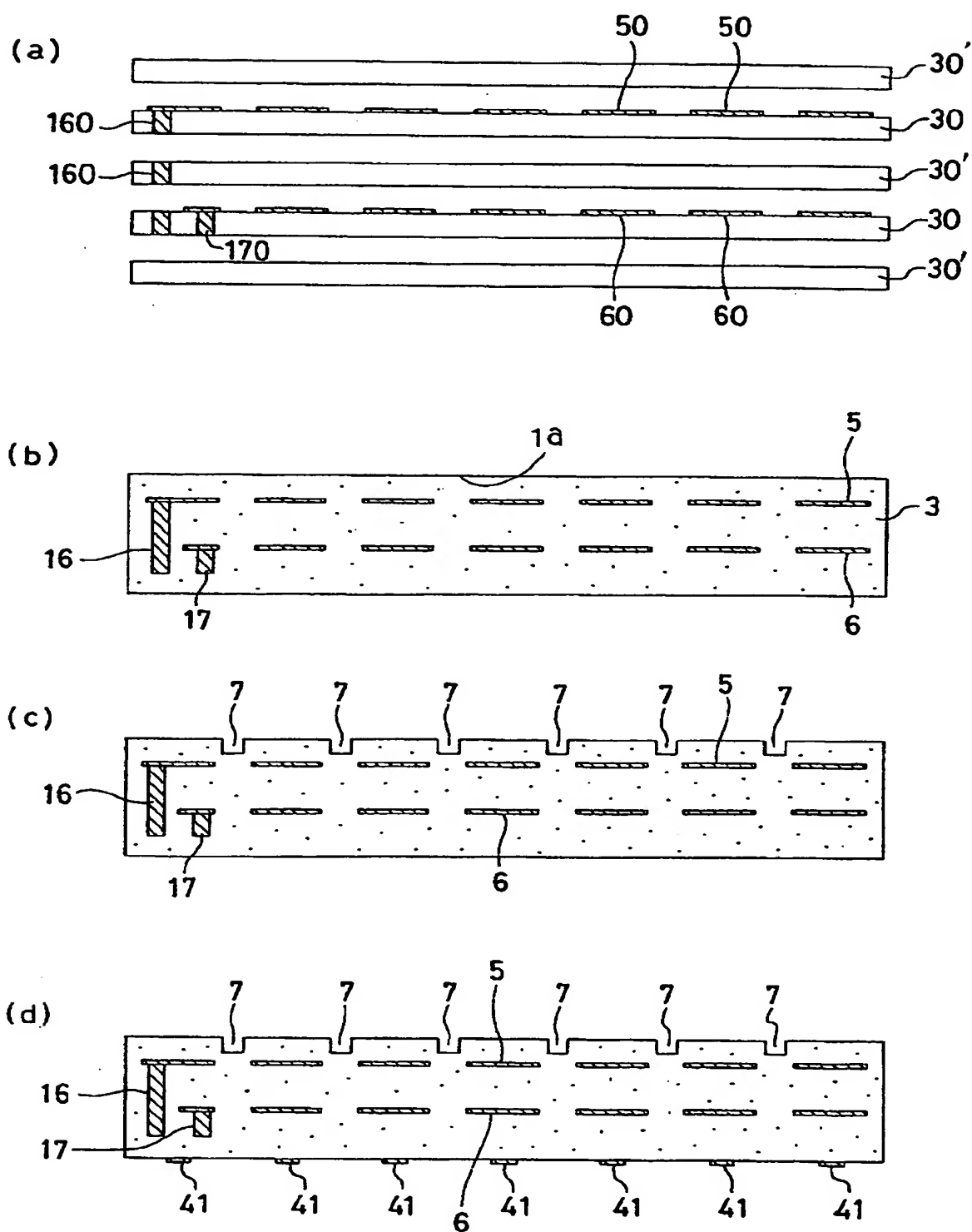
【図 5】



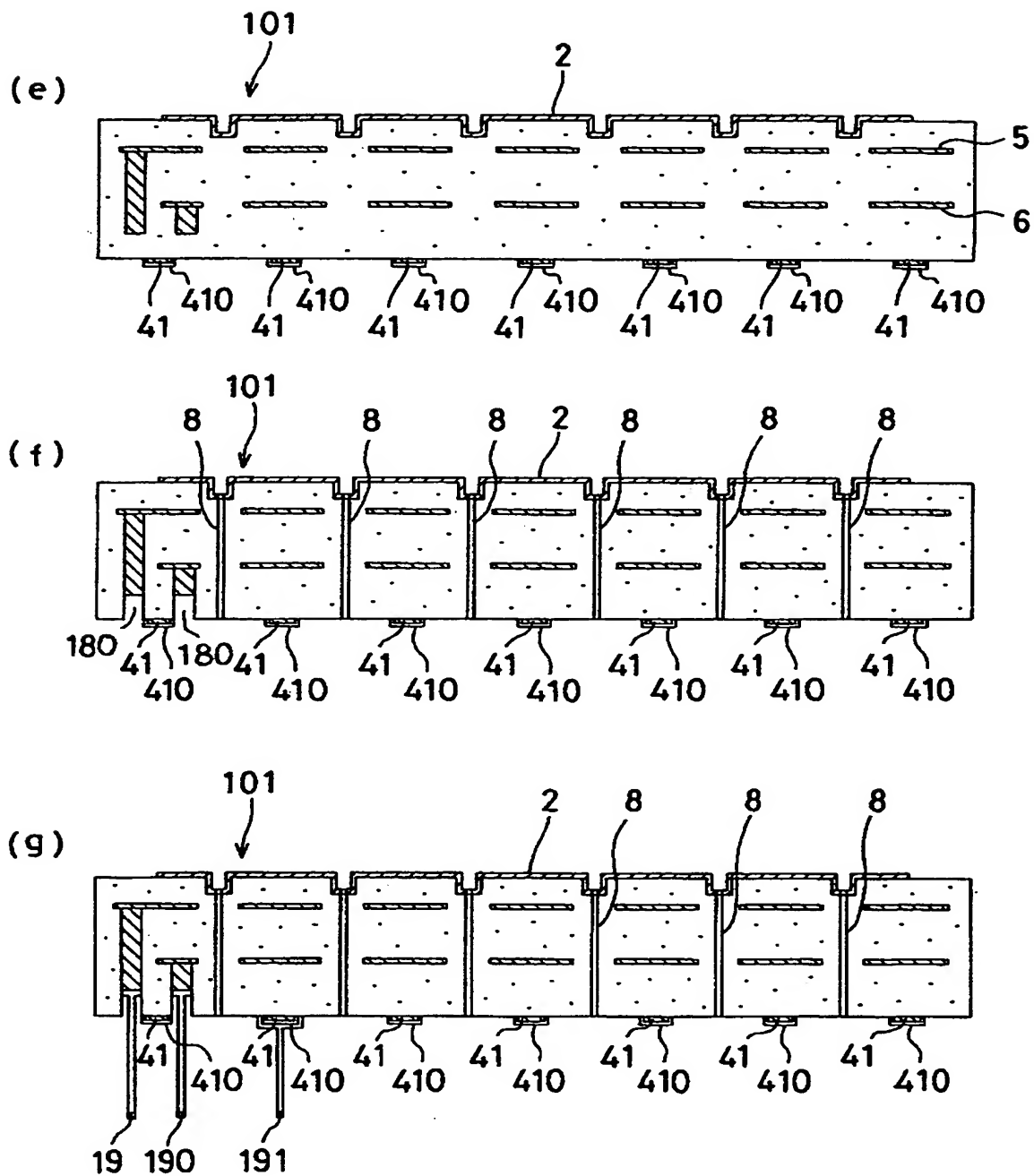
【図 6】



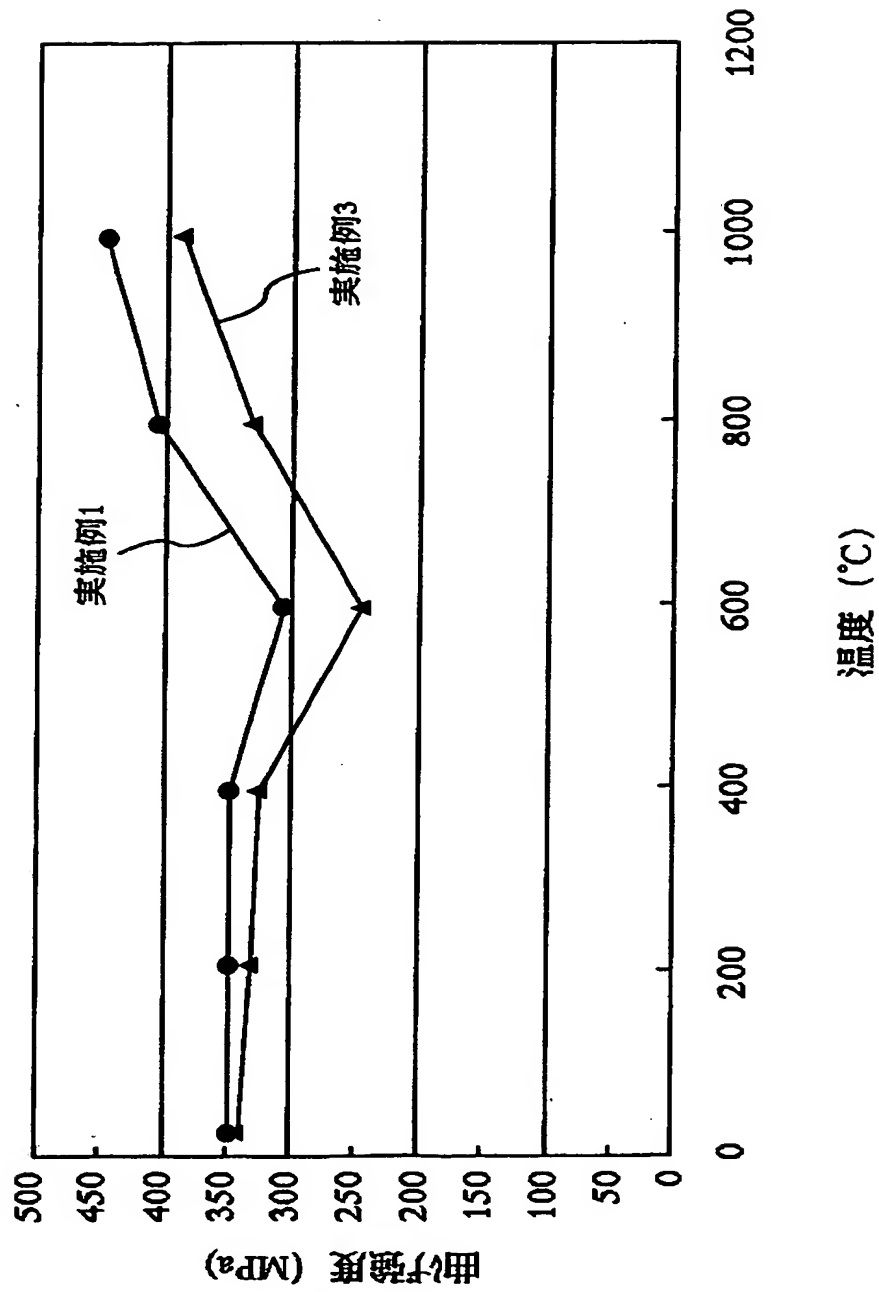
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温時の体積抵抗率が少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を確保することができ、しかも、隠蔽性、大輻射熱量及びサーモビュアによる測定精度を保証することができる窒化アルミニウム基板焼結体を提供すること。

【解決手段】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャートでは反射角が $10 \sim 90^\circ$ の位置でピークを検出することができないか、検出限界以下であるカーボンを含有する窒化アルミニウム焼結体。

【選択図】 図5

特平 11-355550

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第355550号
受付番号	59901221272
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年12月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年12月15日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名 イビデン株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)